

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
11 octobre 2001 (11.10.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 01/74736 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : C04B 24/26

(74) Mandataire : ROCHET, Michel; Cabinet Hirsch-  
Pochart, 34, rue de Bassano, F-75008 Paris (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR01/00924

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,  
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,  
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,  
NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Date de dépôt international : 27 mars 2001 (27.03.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

00/04142 31 mars 2000 (31.03.2000) FR

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : ATO-  
FINA [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux  
(FR).

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

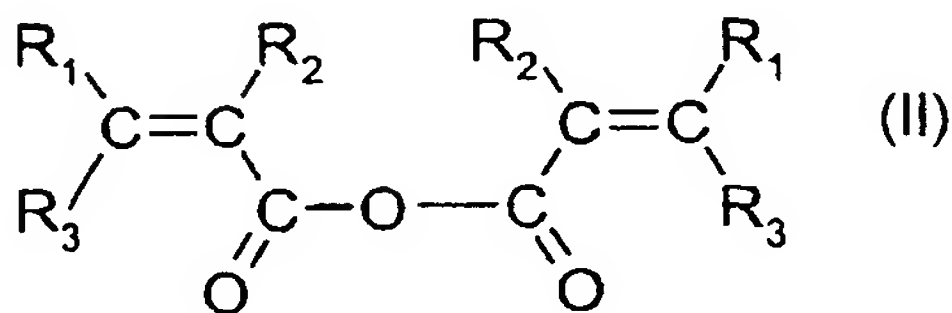
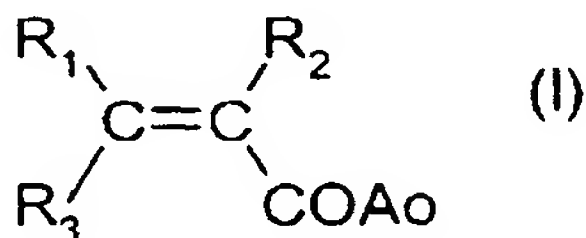
En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : MAR-  
CIANDI, Franco [IT/IT]; Via Meda 11, I-20017 Rho  
Milan (IT). PAUL, Jean-Michel [FR/FR]; 30, rue de  
Queuleu, F-57070 Metz (FR). COLLETTE, Christian  
[FR/FR]; 19, rue Vauquelin, F-75005 Paris (FR).

(54) Title: METHOD FOR PREPARING WATER-SOLUBLE ACRYLIC COPOLYMERS

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION DE COPOLYMERES ACRYLIQUES HYDROSOLUBLES



(57) Abstract: The invention concerns a method for preparing water-soluble acrylic copolymers comprising the following steps: (i) preparing at least a monomer (1) of formula (I) wherein Ao is a -O(RtO)<sub>m</sub>Rz or -NRp (RtO)<sub>m</sub>Rz group, by reacting a (meth)acrylic anhydride derivative (1') of formula (II) with a compound of formula AoH, Ao being as defined above; (ii) copolymerizing said monomer (1) with at least a monomer (2) of (meth)acrylic acid or of a derivative of said acid. The invention also concerns novel water-soluble acrylic copolymers and their use as superplasticizers or dispersants for hydraulic binders such as cements.

(57) Abrégé : La présente invention se rapporte à un procédé de préparation de copolymères acryliques hydrosolubles comprenant les étapes suivantes: (i) préparation d'au moins un monomère (1) de formule (I) dans laquelle Ao est un groupement -O(RtO)<sub>m</sub>Rz ou -NRp (RtO)<sub>m</sub>Rz; par réaction d'un dérivé d'anhydride (méth)acrylique (1') de formule (II) avec un composé de formule AoH, Ao étant tel que

défini ci-dessus, (ii) copolymérisation dudit monomère (1) avec au moins un monomère (2) de l'acide (méth)acrylique ou d'un dérivé de cet acide. L'invention concerne également de nouveaux copolymères acryliques hydrosolubles et leur utilisation comme fluidifiants ou dispersants pour liants hydrauliques tels que les ciments.

WO 01/74736 A1

BEST AVAILABLE COPY

PROCEDE DE PREPARATION DE COPOLYMERES  
ACRYLIQUES HYDROSOLUBLES

5

La présente invention se rapporte à un procédé de  
préparation de copolymères acryliques hydrosolubles ainsi qu'à  
des copolymères acryliques hydrosolubles et à leur utilisation  
10 comme fluidifiants ou dispersants pour liants hydrauliques  
tels que les ciments.

L'utilisation de fluidifiants ou de dispersants dans des  
suspensions ou pâtes de liants minéraux hydrauliques est bien  
15 connue.

De nombreuses recherches sont menées continuellement pour  
mettre au point de nouveaux fluidifiants ou dispersants qui  
permettent d'améliorer les caractéristiques rhéologiques des  
compositions de ciment, en vue d'éviter le recours à l'ajout  
20 d'eau pour compenser la diminution de caractéristiques  
rhéologiques avec le temps.

Ainsi, la demande de brevet européen publiée sous le  
numéro 753488 concerne un dispersant pour ciment obtenu par  
polymérisation en présence d'un agent de transfert de chaîne.  
25 Pour obtenir la distribution de masse moléculaire recherchée,  
on utilise comme agent de transfert de chaîne un alcool ou un  
acide carboxylique contenant un groupe thiol. Les suspensions  
de ciment comprenant un tel dispersant ne sont toutefois pas  
satisfaisantes quant à leurs propriétés rhéologiques et  
30 mécaniques.

La demande de brevet européen publiée sous le numéro 799  
807 a trait à un procédé de dispersion d'une composition de  
ciment, dans lequel on utilise un polymère obtenu par  
polymérisation d'un composant monomère comprenant un monomère  
35 de type ester alcoxypolyalkylène glycolmono(meth)acrylique  
produit par une réaction d'interestérification.  
L'inconvénient d'une telle préparation est qu'elle entraîne la  
formation de produits secondaires du type ester fonctionnels

di(méth)acryliques, ce qui provoque une réticulation lors de la polymérisation et produit un polymère macromoléculaire réticulé peu performant en tant qu'agent dispersant pour ciment.

5 La demande de brevet européen publiée sous le numéro 976 769 propose des copolymères acryliques comportant les motifs répétitifs suivants :



dans lesquels

10  $R_a, R_b, R_c, R_i, R_{ii}$  sont égaux ou différents et représentent un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle ;  $M^+$  est un proton ou un cation d'un élément du groupe IA ou IIA, ou un ammonium ;  $n$  est un entier compris entre 0 et 2 ;  $Ao$  est  $-COO-(R_TO)_m-R_z$ , où  $R_T$  est un groupe alkyle saturé en  $C_2$  à  $C_4$ ,  $m$  est un  
15 entier compris entre 7 et 50,  $R_z$  est un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en  $C_1$  à  $C_4$  ;  $R_{iii}$  est un atome d'hydrogène ou le groupement  $COOH, COO^+M^+$  dans lequel  $M^+$  est tel que défini ci-dessus ou  $Ao$  tel que défini ci-dessus ;

ces copolymères comprenant éventuellement un troisième  
20 type de motifs répétitifs en une quantité comprise entre 0 et 20% par rapport à la masse totale des motifs répétitifs.

Ces copolymères, qui contiennent des groupes silanols en position terminale, sont obtenus par copolymérisation des monomères en présence des agents de transfert de chaîne  
25 suivants :

(A)  $SH-R_o-Si(R_{IB})_{NB}(OR_{IA})_{NA}$ , dans laquelle  $R_{IA}$  est un hydrogène ou un alkyle saturé en  $C_1$  à  $C_3$ ,  $R_{IB}$  est un alkyl en  $C_1$  à  $C_3$ ,  $NB$  est un entier valant 1 ou 0,  $NA$  est un entier valant 2 ou 3,  $R_o$  est une chaîne alkylène linéaire  
30 ou ramifiée ayant de 1 à 20 atomes de carbone ;  
ou un mélange de (A) avec des acides minéraux phosphoreux ou phosphoriques ou leurs sels.

De tels copolymères présentent des propriétés intéressantes pour ce qui est de la dispersion du ciment,  
35 cependant du fait que le contrôle de leur masse moléculaire est obtenu au moyen de l'agent de transfert de chaîne, lors de leur utilisation, leur structure est figée, elle ne change pas

avec le temps et n'évolue pas en fonction du caractère alcalin du milieu.

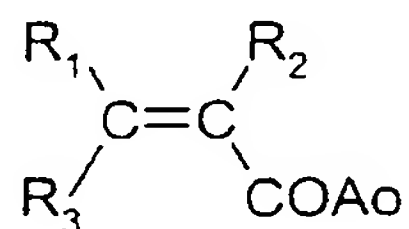
La demande de brevet européen n° 747 374 a pour objet une lentille de contact hydrophile formée par copolymérisation  
 5 d'un mélange polymérisable comprenant au moins un monomère hydrophile et comprenant en outre au moins un agent de réticulation ; comme exemple d'un tel agent de réticulation est cité le polyéthylène glycol ayant, à ses deux extrémités terminales, des groupements acrylate ou méthacrylate.

10

L'invention a donc pour objet la préparation de copolymères acryliques hydrosolubles ne présentant pas les inconvénients qui viennent d'être cités.

Un premier objet de l'invention est donc un procédé de  
 15 préparation d'un copolymère acrylique hydrosoluble, comprenant les étapes suivantes :

(i) préparation d'au moins un monomère (1) de formule



20

dans laquelle

$R_1$ ,  $R_2$ , et  $R_3$  sont identiques ou différents les uns des autres et peuvent être un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle ;

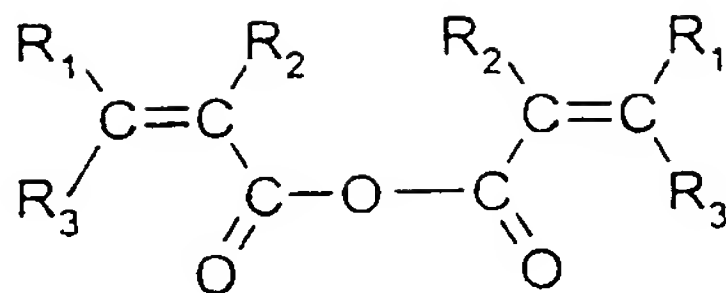
25

Ao est un groupement  $-O(RtO)_mRz$  ou  $-NRp(RtO)_mRz$ , Rt étant un groupement alkylène saturé ayant de 1 à 4 atomes de carbone, Rz étant un groupement alkyle saturé ayant de 1 à 6 atomes de carbone et Rp étant un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle saturé

30

ayant de 1 à 8 atomes de carbone ;

par réaction d'un dérivé d'anhydride (méth)acrylique (1') de formule



dans laquelle,  $R_1$ ,  $R_2$ , et  $R_3$  sont tels que définis ci-dessus,

5

avec un composé de formule  $AOH$ ,  $AO$  étant tel que défini ci-dessus,

(ii) copolymérisation dudit monomère (1) avec au moins un monomère (2) de l'acide (meth)acrylique ou d'un dérivé de cet acide.

Un second objet de l'invention a trait à un copolymère acrylique hydrosoluble, susceptible d'être obtenu par un procédé comprenant les étapes suivantes :

15

(i) réaction de :

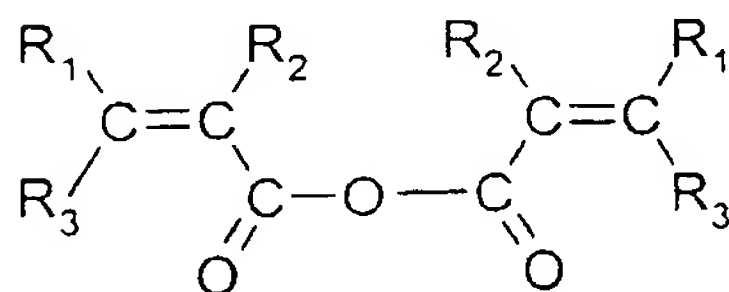
- un composé de formule  $AOH$ , dans laquelle :

20

$AO$  est un groupement  $-O(RtC)_mRz$  ou  $-NRp(RtO)_mRz$ ,  $Rt$  étant un groupement alkylène saturé ayant de 1 à 4 atomes de carbone,  $m$  étant un entier compris entre 3 et 150,  $Rz$  étant un groupement alkyle saturé ayant de 1 à 6 atomes de carbone et  $Rp$  étant un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle saturé ayant de 1 à 8 atomes de carbone ; avec

25

- un excès d'un dérivé (1') d'anhydride (méth)acrylique de formule



30

dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$ , et  $R_3$  sont identiques ou différents les uns des autres et peuvent être un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle ;

(ii) éventuellement, neutralisation partielle ou totale, par hydrolyse neutre ou basique, de l'excès du dérivé (1') n'ayant pas réagi ;

5 (iii) copolymérisation du produit obtenu à l'étape (ii) avec au moins un monomère (2) de l'acide (méth)acrylique ou d'un dérivé de cet acide ;

10 à condition que si on choisit une neutralisation totale à l'étape (ii), alors on choisit un dérivé (1') tel que sa forme neutralisée soit différente du monomère (2).

Un troisième objet de l'invention concerne l'utilisation d'un copolymère selon l'invention ou obtenu par le procédé  
15 selon l'invention comme fluidifiant ou dispersant dans un liant hydraulique.

Un quatrième objet de l'invention est une composition de liant hydraulique comprenant au moins un copolymère selon l'invention ou obtenu par le procédé selon l'invention.

20 Un cinquième objet de l'invention est une solution aqueuse comprenant au moins un copolymère selon l'invention ou obtenu par le procédé selon l'invention.

Ainsi, l'invention apporte les avantages suivants :

- 25 - elle met à disposition des copolymères acryliques peu ou pas du tout réticulés, ce qui permet d'éviter les phénomènes de gélification qui les rendent impropres à de nombreuses applications ;
- 30 - elle permet de préparer des copolymères acryliques ayant des structures très variées, du fait des très variables longueurs des chaînes polyoxyalkylées et ratios de monomères utilisables,
- 35 - elle permet de préparer des solutions aqueuses contenant une concentration élevée de copolymère acrylique ;
- elle permet d'obtenir à faible coût des copolymères à propriétés améliorées par rapport à celles des composés comparables de l'état de la technique ;



- elle rend ainsi possible l'abaissement du coût des compositions de liant hydraulique et l'amélioration des propriétés mécaniques de ces compositions après durcissement.

5 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention vont maintenant être décrits en détail dans l'exposé qui suit.

#### Préparation du monomère (1)

##### Dérivé d'anhydride (méth)acrylique (1')

10 De préférence, le dérivé d'anhydride (méth)acrylique (1') est l'anhydride acrylique ou l'anhydride méthacrylique qui sont préparés, par exemple, par réaction de l'acide (méth)acrylique sur de l'anhydride acétique en présence d'un inhibiteur de polymérisation.

15 Cette réaction est décrite, notamment, dans la demande de brevet français publiée sous le numéro 2 592 040. Bien entendu, le mode opératoire décrit dans ce document peut être adapté par l'homme du métier de sorte qu'il permette la préparation du dérivé (1') dans lesquelles l'un et/ou l'autre  
20 des groupements  $R_1$  et  $R_3$  est un (sont des) groupement(s) méthyle.

##### Composé AoH

Selon l'invention, le composé AoH peut être soit un  
25 composé de formule  $HO(RtO)_mRz$ , soit un composé de formule  $HNRp(RtO)_mRz$ .

Comme exemples de composés de formule  $HO(RtO)_mRz$ , on peut citer :

le méthoxy(polyéthylèneglycol), le  
30 méthoxy(polypropylèneglycol), le  
méthoxy(polyéthylèneglycol)(polypropylèneglycol), le  
méthoxy(polyéthylèneglycol)(polybutylèneglycol), le  
méthoxy(polypropylèneglycol)(polybutylèneglycol), le méthoxy  
(polyéthylèneglycol)(polypropylèneglycol)(polybutylèneglycol),  
35 l'éthoxy(polyéthylèneglycol), l'  
éthoxy(polypropylèneglycol), l'  
éthoxy(polyéthylèneglycol)(polypropylèneglycol), l'  
éthoxy(polyéthylèneglycol)(polybutylèneglycol), l'

éthoxy(polypropylèneglycol)(polybutylèneglycol), 1' éthoxy  
(polyéthylèneglycol)(polypropylèneglycol)(polybutylèneglycol),  
le butoxy(polyéthylèneglycol), le

butoxy(polypropylèneglycol), le

5 butoxy(polyéthylèneglycol)(polypropylèneglycol), le

butoxy(polyéthylèneglycol)(polybutylèneglycol), le

butoxy(polypropylèneglycol)(polybutylèneglycol), et le butoxy  
(polyéthylèneglycol)(polypropylèneglycol)(polybutylèneglycol).

Comme exemples de composés de formule  $\text{HNRp(RtO)}_m\text{Rz}$ , on  
10 peut citer :

la méthoxy(polyéthylèneglycol)amine, la

méthoxy(polypropylèneglycol)amine, la

méthoxy(polyéthylèneglycol)(polypropylèneglycol)amine, la

méthoxy(polyéthylèneglycol)(polybutylèneglycol)amine, la

15 méthoxy(polypropylèneglycol)(polybutylèneglycol)amine, la

méthoxy(polyéthylèneglycol)(polypropylèneglycol)

polybutylèneglycol)amine,

la méthoxy(polyéthylèneglycol)méthylamine, la

méthoxy(polypropylèneglycol)méthylamine, la

20 méthoxy(polyéthylèneglycol)(polypropylèneglycol)méthylamine,

la méthoxy(polyéthylèneglycol)(polybutylèneglycol)

méthylamine, la méthoxy(polypropylèneglycol)

(polybutylèneglycol)méthylamine, la

méthoxy(polyéthylèneglycol)(polypropylèneglycol)

25 (polybutylèneglycol)méthylamine,

la méthoxy(polyéthylèneglycol)éthylamine, la

méthoxy(polypropylèneglycol)éthylamine, la

méthoxy(polyéthylèneglycol)(polypropylèneglycol)éthylamine, la

méthoxy(polyéthylèneglycol)(polybutylèneglycol)éthylamine, la

30 méthoxy(polypropylèneglycol)(polybutylèneglycol)éthylamine, la

méthoxy(polyéthylèneglycol)(polypropylèneglycol)(polybutylèneg  
lycol)éthylamine,

1'éthoxy(polyéthylèneglycol)amine, 1'

éthoxy(polypropylèneglycol)amine, 1'

35 éthoxy(polyéthylèneglycol)(polypropylèneglycol)amine, 1'

éthoxy(polyéthylèneglycol)(polybutylèneglycol)amine, 1'

éthoxy(polypropylèneglycol)(polybutylèneglycol)amine, 1'



éthoxy(polyéthylèneglycol)(polypropylèneglycol)  
 (polybutylèneglycol)amine,  
 1' éthoxy(polyéthylèneglycol)méthylamine, 1'  
 éthoxy(polypropylèneglycol)méthylamine, 1'  
 5 éthoxy(polyéthylèneglycol)(polypropylèneglycol)méthylamine, 1'  
 éthoxy(polyéthylèneglycol)(polybutylèneglycol)méthylamine, 1'  
 éthoxy(polypropylèneglycol)(polybutylèneglycol)méthylamine, 1'  
 éthoxy(polyéthylèneglycol)(polypropylèneglycol)  
 (polybutylèneglycol)méthylamine,  
 10 1' éthoxy(polyéthylèneglycol)éthylamine, 1'  
 éthoxy(polypropylèneglycol)éthylamine, 1'  
 éthoxy(polyéthylèneglycol)(polypropylèneglycol)éthylamine, 1'  
 éthoxy(polyéthylèneglycol)(polybutylèneglycol)éthylamine, 1'  
 éthoxy(polypropylèneglycol)(polybutylèneglycol)éthylamine, 1'  
 15 éthoxy(polyéthylèneglycol)(polypropylèneglycol)  
 (polybutylèneglycol)éthylamine,  
 la butoxy(polyéthylèneglycol)amine, la  
 butoxy(polypropylèneglycol)amine, la  
 butoxy(polyéthylèneglycol)(polypropylèneglycol)amine, la  
 20 butoxy(polyéthylèneglycol)(polybutylèneglycol)amine, la  
 butoxy(polypropylèneglycol)(polybutylèneglycol)amine, la  
 butoxy(polyéthylèneglycol)(polypropylèneglycol)  
 (polybutylèneglycol)amine,  
 la butoxy(polyéthylèneglycol)méthylamine, la  
 25 butoxy(polypropylèneglycol)méthylamine, la  
 butoxy(polyéthylèneglycol)(polypropylèneglycol)méthylamine, la  
 butoxy(polyéthylèneglycol)(polybutylèneglycol)méthylamine, la  
 butoxy(polypropylèneglycol)(polybutylèneglycol)méthylamine, la  
 butoxy(polyéthylèneglycol)(polypropylèneglycol)  
 30 (polybutylèneglycol)méthylamine,  
 la butoxy(polyéthylèneglycol)éthylamine, la  
 butoxy(polypropylèneglycol)éthylamine, la  
 butoxy(polyéthylèneglycol)(polypropylèneglycol)éthylamine, la  
 butoxy(polyéthylèneglycol)(polybutylèneglycol)éthylamine, la  
 35 butoxy(polypropylèneglycol)(polybutylèneglycol)éthylamine, et  
 la butoxy(polyéthylèneglycol)(polypropylèneglycol)  
 (polybutylèneglycol)éthylamine.

m est un entier qui est en général compris entre 3 et 150.

De préférence, on utilise les composés AoH dans lesquels m est supérieur à 10 et en particulier supérieur à 20.

Bien entendu, on peut utiliser un seul dérivé AoH ou un mélange de dérivés AoH.

5

Réaction du dérivé (1') avec le composé AoH

La demande de brevet français publiée sous le numéro 2 739 350 donne un exemple de préparation d'un monomère (1) dans lequel Ao est un groupement  $-O(RtO)_mRz$ , à savoir, par réaction d'un anhydride (méth)acrylique avec un alcool de formule  $R^4[OC_2H_3(R^5)]_nOH$ ,  $R^4$  étant un radical hydrophobe et  $R^5$  un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle.

Plus généralement, la réaction du dérivé (1') avec le composé AoH, que celui-ci soit un groupement  $-O(RtO)_mRz$  ou  $-NRp(RtO)_mRz$ , est habituellement mise en œuvre à une température comprise entre 20 et 120°C, de préférence entre 30 et 100°C. La durée de la réaction dépend des conditions expérimentales, telles que la température et les quantités de catalyseur utilisées, mais elle est habituellement comprise entre 1 et 20 heures. Les réactifs sont utilisés selon un rapport molaire du dérivé (1') d'anhydride (méth)acrylique au composé AoH compris entre 0,6 et 3, de préférence compris entre 1,1 et 3. Il est préférable d'utiliser au moins un inhibiteur de polymérisation, tel que l'hydroquinone ou l'un de ses dérivés (par exemple MeHQ), les dérivés du phénol tels que le BHT (2,6 diterbutyl hydroxytoluène) ou la phénotiazine. La teneur en inhibiteur(s) est généralement comprise entre 100 et 5000 ppm. Ces inhibiteurs sont généralement utilisés en présence d'un courant d'air dans le réacteur.

La réaction est de préférence effectuée par introduction des réactifs dans le réacteur à une température appropriée pour le démarrage de la réaction en phase liquide. Puis, on continue à agiter le mélange à la température de réaction, pendant la durée nécessaire pour achever l'estérification ou l'amidation.

Au terme de la réaction, le mélange de monomères obtenu est composé d'un monomère d'ester alcoxy-

polyalkyleneglycol(méth)acrylique et/ou d'un amide alcoxy-  
polyalkylèneglycol(méth)acrylique.

Selon un premier mode de préparation du monomère (1),  
5 l'excès du dérivé (1') restant après la réaction entre le  
dérivé (1') et le composé de formule AoH est totalement  
neutralisé par hydrolyse neutre ou basique, avant la  
copolymérisation de l'étape (ii).

La neutralisation est alors généralement réalisée par  
10 addition d'eau ou de solution alcaline au mélange réactionnel  
à une température comprise entre 50 à 80°C pendant 5 à 8  
heures.

Selon un second mode de préparation du monomère (1)  
15 l'excès de dérivé (1') restant après la réaction entre ce  
dérivé et le composé de formule AoH est laissé pendant l'étape  
(ii) de copolymérisation ou est neutralisé, mais uniquement en  
partie, avant cette étape.

Il est souhaitable que le taux de dérivé (1') n'ayant pas  
20 réagi reste inférieur ou égal à 20%, par rapport à la quantité  
initiale de dérivé (1') introduite. Une neutralisation est  
donc préférable lorsque le taux de dérivé (1') n'ayant pas  
réagi est supérieur à 20%.

Les inventeurs ont découvert que, de façon surprenante, la  
25 présence d'un excès de dérivé (1') d'anhydride (méth)acrylique  
conduit avantageusement à l'obtention de superplastifiants  
ayant de bonnes propriétés rhéologiques et de mise en œuvre,  
en raison de leur aptitude à libérer progressivement des  
chaînes actives linéaires.

30 Une explication probable de ce phénomène est qu'il se crée  
des réseaux de copolymère complexes lorsque le dérivé (1') n'a  
pas été neutralisé ou l'a été partiellement avant l'étape de  
copolymérisation. Ces réseaux sont ensuite détruits par la  
basicité du liant hydraulique, ce qui conduit à la génération  
35 de nouvelles chaînes linéaires, qui interagissent avec les  
particules de ciment et modifient ainsi leurs propriétés  
électrostatiques et stériques. La vitesse de génération des  
chaînes linéaires produit un effet équivalent à l'addition

constante de polymères linéaires, dans le liant hydraulique. Plus le réseau est complexe, plus le « réservoir » de chaînes linéaires est grand. Le ratio entre les chaînes linéaires libres et les chaînes linéaires piégées peut être réglé par un  
 5 choix approprié de la quantité de dérivé (1'). On peut de cette manière obtenir l'activité du copolymère souhaitée. On peut également mélanger des copolymères obtenus avec le dérivé (1') neutralisé avec des copolymères obtenus avec le dérivé (1') non ou peu neutralisé.

10 Cette possibilité de préparer un copolymère « sur mesure » constitue une grande innovation par rapport aux techniques de l'art antérieur.

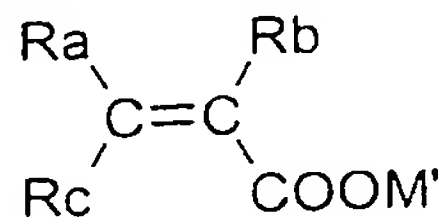
La neutralisation partielle est effectuée comme pour le  
 15 premier mode de réalisation, c'est-à-dire qu'on ajoute de l'eau ou une solution alcaline comme indiqué pour le premier mode de préparation. En réglant la quantité d'eau ajoutée, il est possible d'obtenir une solution aqueuse comprenant un mélange de monomères, dont les concentrations ainsi que la  
 20 concentration en dérivé (1') hydrolysé correspondent aux concentrations souhaitées pour l'étape suivante de copolymérisation.

Cette préparation des monomères (1), qu'ils soient sous forme ester ou sous forme amide, permet donc de préparer un  
 25 mélange de monomères qui est, d'une part, approprié pour l'étape de copolymérisation et qui, d'autre part et contrairement aux techniques de l'art antérieur, ne nécessite aucune opération de distillation. Ceci constitue donc une amélioration nette par rapport à l'art antérieur.

30

#### Monomère (2)

Le monomère (2) peut répondre à la formule :



35 dans laquelle

$R_a$ ,  $R_b$  et  $R_c$  sont identiques ou différents les uns des autres et peuvent être un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle ;

$M'$  est un atome d'hydrogène, un métal du groupe IA ou IIA, un ammonium ou un groupement amine organique.

Comme exemples de monomères (2), on peut citer l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, leurs sels avec des métaux alcalins ou alcalino-terreux, leurs sels d'ammonium et d'amines organiques. On peut utiliser des mélanges de ces composés.

De préférence, on utilise comme monomère (2) l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique.

#### Copolymérisation

Généralement, on réalise la copolymérisation avec un rapport pondéral entre les monomères (1) et (2) compris entre 5:95 et 98:2, de préférence entre 50:50 et 98:2.

La copolymérisation de l'étape (ii) peut être réalisée en présence d'au moins un autre monomère (3) qui est un monomère copolymérisable avec les monomères (1) et (2).

La proportion massique de ce monomère (3) est généralement comprise entre 0 et 20%, par rapport à la masse totale des monomères (1), (2) et (3).

Comme monomères (3), on peut mettre en œuvre les monomères mentionnés à la page 5, lignes 49 à 58 de la demande de brevet européen n° 753488 précitée, ceux mentionnés à la page 7, lignes 12 à 26 de la demande de brevet européen n° 7990807 précitée, ou ceux mentionnés de la page 10, ligne 37 à la page 12 ligne 3 de la demande internationale de brevet publiée sous le numéro WO 98/28353.

De préférence, on utilise un ou plusieurs monomères (3) choisis parmi :

- l'anhydride (méth)acrylique,
- les esters (méth)acryliques d'alcools aliphatiques en  $C_1$  à  $C_{20}$ , l'acide maléique ou son anhydride et leurs dérivés (sels, hémiesters ou esters d'alcools à longue chaîne polyoxyalkylée, alcoxyalcools, amides ou semi-amides à longue chaîne amine polyoxyalkylée),

- les éthers polyéthoxymonoallyl de formule  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_p\text{-R}$ , dans laquelle p est compris entre 5 et 100 et R est un alkyl en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_4$ ,
- les acides sulfoniques monoinsaturés en  $\text{C}_3$  à  $\text{C}_5$ , et
- 5 - les composés de formule  $\text{CH}_2=\text{CR}_x\text{-CO-A-CR}_{x1}\text{-CH}_2\text{R}_{x2}\text{-SO}_3\text{M}'$ , dans laquelle M' est tel que défini pour le monomère (2),  $\text{R}_x$  est un atome d'hydrogène ou un méthyle,  $\text{R}_{x1}$  et  $\text{R}_{x2}$  sont indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_8$ , A est NH ou N- $\text{CH}_3$ .

10

La copolymérisation des monomères (1), (2) et, le cas échéant (3), est généralement mise en œuvre dans de l'eau, bien que des alcools à chaîne courte, comme le méthanol, l'éthanol ou l'alcool isopropylique ou d'autres solvants tels

15

que la méthyl-éthyl cétone puissent également convenir.

Le procédé peut être continu, semicontinu ou discontinu. Il est aussi possible de mettre en œuvre la copolymérisation dans le même réacteur que celui où le monomère (1) a été préparé. On évite ainsi de changer de réacteur, ce qui

20 consitue un avantage supplémentaire de l'invention. Dans ce cas, il peut être souhaitable d'ajuster le mélange de monomères afin que les rapports molaires entre les monomères soient ceux que l'on souhaite.

En vue d'amorcer la réaction de copolymérisation, il est

25 préférable d'ajouter au mélange de monomères, sous forme de masse ou en solution dans l'eau ou dans un solvant, un amorceur de réaction radicalaire approprié. Si la copolymérisation est effectuée dans l'eau ou dans un milieu alcoolique, on utilise de préférence des amorceurs de

30 copolymérisation hydrosolubles, comme le persulfate d'ammonium, de sodium ou de potassium, le peroxyde d'hydrogène, avec ou sans un activateur tel que  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , le métabisulfite de sodium, et de purger le réacteur à l'azote.

En cas d'utilisation de solvants polaires non hydroxylés,

35 il est pratique d'utiliser des amorceurs qui sont solubles dans le même milieu, tel qu'un hydroperoxyde, des peroxydes de cétones ou des percarbonates.



En vue de contrôler la masse moléculaire des polymères obtenus, on peut utiliser un agent de transfert de chaîne.

Comme agent de transfert de chaîne, on peut utiliser des dérivés de type thiol.

5 Comme dérivés de type thiol, on peut mentionner ceux cités page 5, lignes 41 à 48 de la demande de brevet européen précitée n° 799 807, en particulier, le mercaptoéthanol, le thioglycérol, l'acide thioglycolique, l'acide 2-mercaptopropionique, l'acide 3-mercaptopropionique, l'acide  
10 thiomalique, l'acide octyl-thioglycolique, l'acide octyl-3-mercaptopropionique, l'acide 2-mercaptoéthanesulfonique. Bien entendu, on peut utiliser ces agents seuls ou en mélange.

De préférence, on utilise les agents de transfert de chaîne de type thiol décrits dans la demande de brevet européen  
15 précitée n° 976769, qui sont des agents de transfert de chaîne fonctionnalisants de formule  $HS-R_0-Si-(OR_{1a})_3$ , dans la que  $R_{1a}$  est H ou un groupe alkyle saturé en  $C_1$  à  $C_3$ ,  $R_0$  est une chaîne alkyle ramifiée ou linéaire. Ces agents sont utilisés en tant que tels ou en mélange avec  $H_3PO_2$ ,  $H_3PO_3$  ou leurs sels. Ils sont  
20 préférés parce qu'ils introduisent des groupes polaires terminaux (silanols), qui améliorent l'aptitude du copolymère à s'attacher fermement aux particules minérales.

Un agent de transfert de chaîne particulièrement intéressant est le mercaptopropyltriméthoxysilane.

25 La température réactionnelle peut varier en fonction du type de solvant utilisé. Dans le cas d'une copolymérisation en phase aqueuse, les températures sont en général dans l'intervalle de 50 à 120 °C, de préférence de 60 à 100°C. La durée de réaction est généralement comprise entre 1 et 8  
30 heures, de préférence entre 2 et 5 heures. La teneur en matières sèches de la solution aqueuse de polymère peut varier entre 20 et 70% en poids, elle est de préférence comprise entre 30 et 60%.

Une petite quantité d'eau peut être versée dans le  
35 réacteur avant l'addition des réactifs. Les réactifs peuvent être introduits simultanément à débit constant, sous agitation.

L'amorceur peut être ajouté séparément.

Comme indiqué plus haut, l'étape éventuelle de neutralisation peut être également avoir lieu à la fin de la réaction de copolymérisation, pendant le refroidissement.

Comme mentionné plus haut, la réaction peut être mise en œuvre de manière discontinue, de préférence dans le réacteur ayant servi à la préparation du monomère (1), en mélangeant les monomères déjà présents dans le réacteur avec le ou les autres monomères, si on le souhaite, avant le début de la copolymérisation.

Selon une variante, on neutralise partiellement ou totalement le copolymère pendant sa formation, par introduction simultanée (mais séparée) d'une solution alcaline pendant l'introduction du mélange de monomères dans le réacteur.

De préférence, la quantité de solution alcaline introduite est calculée pour que la neutralisation ne soit que partielle et plus préférentiellement telle que la quantité de copolymère neutralisé soit comprise entre 40 à 70%.

Selon une autre variante, on neutralise partiellement ou totalement le copolymère acrylique après l'étape de copolymérisation. De préférence, on neutralise alors le copolymère de façon à ce que son pH soit compris entre 4 et 9.

25

#### Utilisation

Lorsque les polymères selon l'invention sont ajoutés à une suspension aqueuse de ciment, ils améliorent à la fois le mélange et la dispersion de la masse cimentière et ses propriétés rhéologiques, en étant de meilleurs fluidifiants que les fluidifiants de l'art antérieur.

En fonction de leur structure, il est possible d'améliorer un ou plusieurs de leurs effets, qui sont, notamment, la prolongation de la rhéologie, la réduction d'eau, le durcissement ou le retard de prise, le caractère auto-nivellant de la suspension de ciment. Ces effets sont aussi observés lors d'une utilisation avec d'autres liants

hydrauliques tels que les argiles pour l'industrie céramique, les mortiers et les plâtres.

Les mélanges aqueux sous forme de suspensions ou pâtes comprenant le ciment et des copolymères selon l'invention, 5 contiennent une quantité de copolymère, comprise généralement entre 0,03 et 2%, de préférence entre 0,05 et 1% en poids de copolymère rapporté au ciment sec.

L'addition des copolymères selon l'invention aux suspensions ou pâtes de ciment est réalisée par introduction 10 des copolymères en tant que tels ou sous forme d'une solution aqueuse comprenant, en poids, plus de 25% et de préférence plus de 30% de copolymère. On mélange ensuite jusqu'à ce que la masse devienne homogène.

Lorsque la solution de polymère est ajoutée à une 15 suspension de ciment ou une pâte à base de ciment, le volume d'eau est de préférence diminué de la quantité d'eau contenue dans la solution de polymère, de façon à maintenir le rapport eau/ciment souhaité.

Un autre avantage fourni par l'invention est que, comme on 20 peut produire de manière reproductible et routinière des solutions aqueuses pouvant contenir plus de 50% de polymère, ces solutions peuvent être pulvérisées en utilisant un appareillage classique et selon des procédés classiques et peu coûteux.

25

#### Additifs

Outre les fluidifiants selon l'invention, la composition de ciment peut contenir des additifs classiques tels que des entraîneurs d'air, des agents anti-mousse, des agents 30 épaississants, des agents mouillants, des agents d'expansion, des retardateurs ou accélérateurs de prise, des agents réduisant le retrait. Il est aussi possible d'introduire des agents dispersants pour ciment classiques, tels que des dispersants à base de polycondensats de mélamine sulfonée ou 35 de naphthalène sulfoné et de formaldéhyde, ou bien des dérivés de la lignine.

### Exemples

Les exemples suivants sont donnés à titre uniquement illustratif : ils n'ont aucun caractère limitatif.

#### Méthodes de mesure utilisées

##### a) Test « slump » avec un cône Abrams selon NF 18-451

On utilise un béton ayant la composition suivante :

|                          |        |
|--------------------------|--------|
| Gravier 10/20 R GEM      | 830 kg |
| Gravier 4/10 R GEM       | 308 kg |
| Sable 0/4 R GEM          | 750 kg |
| CPA CEMI 42,5 R ALTKIRCH | 300 kg |

On malaxe le béton pendant 30 secondes avant chacun des essais, puis on le réintroduit dans le reste de la suspension de ciment. On effectue la mesure d'air piégé sur le béton frais à 10 minutes selon NFP 18-353.

Les éprouvettes pour la détermination des propriétés mécaniques sont des cubes de 15x15x15 cm, préparés au moment  $t=0$  dans une suspension différente de celle qui est utilisée pour les mesures rhéologiques. Le contrôle de la force de compression est effectué à 24 h, 7 jours, 28 jours selon la norme NFP 18-406.

##### b) Détermination de la viscosité absolue

On détermine la viscosité à 30 tours par minute (broche n°2) sur un viscosimètre Brookfield LVT2 à une température de 25°C ou avec un viscosimètre Rheology International, modèle R1:2:M, broche 2.

##### c) Détermination de la masse moléculaire par chromatographie en phase liquide

Dans une solution aqueuse de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , contenant  $\text{NaN}_3$  à une concentration de 0,02%, on dissout le polymère à une concentration de 1% (poids/volume) (40mg/ 4 ml). L'équipement de chromatographie en phase liquide est constitué par une pompe Constometric<sup>®</sup> 3200, une valve Rheodine<sup>®</sup> 7125, un détecteur Differential Refractometer R 401<sup>®</sup>, une colonne de gel PW 2000-4000 TSK<sup>®</sup> raccordée en série et thermostatée à 40°C, et un intégrateur Spectra Physics<sup>®</sup>.

On étalonne les colonnes avec des polyéthylèneglycols de masse moléculaire variable, on injecte 200 µl de solution d'échantillon en utilisant comme référence du dioxane à 1% (poids/volume) dans l'eau. La masse moléculaire du polymère est déterminée selon le maximum du pic d'élution.

d) Test « minislump »

En utilisant un malaxeur Erweka AR 400, on prépare la composition suivante :

|  |        |
|--|--------|
| Ciment Portland CPA-CEMI 42.5  | 625 g  |
| Sable normalisé EN-196-1   | 1350 g |
| Silice Milisil® SA 4 (Silbeco Italiana)  | 50 g   |
| Eau (rapport eau/ciment 0,42)  | 261 g  |
| Quantité (en grammes) de solution de polymère à 35% en poids/poids (rapport poids de polymère/poids de ciment de 0,175%) | 3,2 g  |

10

Si la concentration en polymère est différente de 35%, la quantité de solution ajoutée au ciment est ajustée en conséquence pour que le rapport polymère/ciment remplisse la condition donnée (0,175%). Les différences de teneur d'eau sont compensées par l'ajustement de la quantité totale d'eau afin de respecter le rapport exigé eau/ciment.

On dilue d'abord la solution de polymère avec une certaine quantité (5-10 ml) de la quantité d'eau totale utilisée. On verse l'eau dans la cuve (251-256 ml) et sous agitation mécanique (20 tours/minute), on ajoute dans l'ordre le ciment avec la silice, puis par portions le sable et à la fin la solution de polymère de la présente invention.

On poursuit l'agitation pendant 1 minute à la même vitesse et pendant une minute supplémentaire à 30 tours/minute. On arrête ensuite l'agitation en versant la masse homogène dans un tronc de cône de révolution en laiton dont les deux extrémités sont ouvertes, d'une hauteur de 40 mm, dont le diamètre de la surface supérieure est de 70 mm et la surface de la base est de 80 mm, placée sur une feuille de PVC. On doit remplir ce récipient de la base jusqu'à ras bord. On retire l'excès de suspension à l'aide d'une lame. On effectue deux mesures :

25  
30

1) on remplit le tronc de cône et après une minute, on verse le contenu sur la feuille en soulevant le tronc de cône ;

2) on remplit le tronc de cône une deuxième fois avec la même suspension, après avoir laissé reposer cette dernière pendant des temps variables (2, 4 et 6 heures) et l'avoir remélangée manuellement avant l'essai, et on répète l'opération du point 1). Trente secondes après qu'on ait soulevé le tronc de cône, on mesure le diamètre en centimètres du pâté obtenu.

Exemple 1 : préparation d'un ester méthacrylique d'alcoxy polyalkylène glycol

L'équipement consiste en un réacteur en verre de 2 litres, équipé d'une enveloppe chauffante raccordée à un bain thermostatique, équipé d'un thermocouple, d'un agitateur, d'une pompe d'introduction, d'une ampoule à brome et d'un condenseur.

Dans le réacteur, préchauffé à 80°C, sous agitation, on introduit : 500 g (0,5 moles) de MPEG 1000 fondu (méthoxypolyéthylène glycol d'une masse moléculaire moyenne de 1000 g/mole) ; 88,5 g (0,57 moles) d'anhydride méthacrylique ; 0,6 g de stabilisant BHT (3,5-ditert butyl 4-hydroxytoluène) ; 5 g de triéthylamine comme catalyseur.

On effectue la réaction à 80°C pendant 6 heures ; ensuite, on ajoute 175 g d'eau et on achève l'hydrolyse de l'anhydride en agitant le mélange réactionnel à 80°C pendant 5 heures. La solution à 70% est diluée encore par 280 g d'eau à une teneur finale d'environ 50% d'ester.

Exemple 2 : préparation d'un ester méthacrylique d'alkoxypolyalkylène glycol

Dans le même réacteur que dans l'exemple 1 préalablement chauffé à 80°C, on introduit sous agitation 500 g (0,25 moles) de MPEG 2000 fondu (méthoxypolyéthylène glycol de masse moléculaire moyenne 2000) ; 44,3 g (0,29 moles) d'anhydride méthacrylique ; 0,6 g de BHT comme stabilisant (3,5-di-ter-



butyl 4 hydroxytoluène) ; 5 g de triéthylamine comme catalyseur.

On effectue la réaction à 80°C pendant 7 heures, puis on ajoute 254 g d'eau et on complète l'hydrolyse de l'anhydride par agitation du mélange réactionnel pendant 5 heures à 80°C. Après refroidissement, on ajoute 245 g supplémentaires d'eau pour atteindre une concentration en eau d'environ 50% de l'ester.

10     Exemple 3 : préparation d'un amide méthacrylique d'alkoxypolyalkylène glycol

Dans le même réacteur que dans l'exemple 1 préalablement chauffé à 80°C, on ajoute sous agitation 500 g (0,5 mole) de Jeffamine® M 1000 fondu (méthoxy polyéthylène glycol polypropylène glycol monoamine d'une masse moléculaire moyenne de 1000 g/mol) ; 88,5 g (0,57 mole) d'anhydride méthacrylique ; 0,6 g de stabilisant EHT (3,5-di tertbutyl 4 hydroxytoluène).

On effectue la réaction à 80°C pendant 4 heures, puis on ajoute 400 g d'eau, et on poursuit la réaction pendant 3 heures supplémentaires à 80°C. On refroidit le mélange final, à environ 50% d'amide, et on l'utilise dans l'opération suivante de copolymérisation.

25     Exemple 4 : préparation de l'amide d'alkoxypolyalkylène glycol méthacrylate

Dans le même réacteur que dans l'exemple 1 préalablement chauffé à 80°C, on introduit sous agitation 400 g (0,19 mole) de Jeffamine® M 2070 fondu (méthoxy polyéthylène glycol polypropylène glycol monoamine d'une masse moléculaire moyenne de 2070) ; 34,2 g (0,22 mole) d'anhydride méthacrylique ; 0,5 g de stabilisant BHT (3,5-di tertbutyl 4 hydroxytoluène).

On effectue la réaction à 80°C pendant 4 heures, puis on ajoute 385 g d'eau et on poursuit la réaction pendant 3 heures supplémentaires à 80°C.

Le mélange final, ayant une teneur en amide d'environ 50%, est refroidi et utilisé dans l'opération suivante de copolymérisation.

Exemple 5 : préparation d'un ester méthacrylique d'alkoxy polyalkylène glycol contenant de l'anhydride méthacrylique non hydrolysé

5 Dans le réacteur de l'exemple 1, préchauffé à 80°C, sous agitation, on introduit 500 g (0,5 mole) de MPEG 1000 fondu (méthoxypolyéthylène glycol de masse moléculaire moyenne 1000 g/mole) ; 108 g (0,7 mol) d'anhydride méthacrylique ; 0,6 g de stabilisant BHT (3,5-di tertbutyl 4 hydroxytoluène) ;  
10 5 g de triéthylamine comme catalyseur.

On effectue la réaction à 80°C pendant 6 heures ; après refroidissement, on ajoute 460 g d'eau pour avoir une teneur finale d'environ 50% d'ester ; on utilise immédiatement la solution ainsi obtenue dans l'étape suivante de  
15 copolymérisation.

Exemple 6 : préparation d'un ester méthacrylique d'alkoxypolyalkylène glycol contenant de l'anhydride méthacrylique non hydrolysé

20 Dans le réacteur de l'exemple 1, préchauffé à 80°C, sous agitation, on introduit : 500 g (0,25 mole) de MPEG 2000 fondu (méthoxypolyéthylène glycol de masse moléculaire moyenne 2000 g/mol) ;

62 g (0,4 mole) d'anhydride méthacrylique ; 0,6 g de  
25 stabilisant BHT (3,5-di tertbutyl 4 hydroxytoluène) ; 5 g de triéthylamine comme catalyseur.

On effectue la réaction à 80°C pendant 6 heures ; après refroidissement, on ajoute 470 g d'eau pour avoir une teneur finale d'environ 50% d'ester ; on utilise immédiatement la  
30 solution ainsi obtenue dans l'étape suivante de copolymérisation.

Exemple 7 : préparation du dispersant selon l'invention  
(copolymérisation)

Dans un réacteur en verre de 1 litre, équipé d'un thermocouple, d'un agitateur, d'une ampoule à brome, de trois pompes d'introduction, d'une conduite d'entrée d'azote et d'un condenseur à reflux, on introduit 277 g d'eau déminéralisée sous agitation, tout en déplaçant l'air piégé par un balayage à l'azote et on chauffe à 80-85°C. Quand on atteint cette température, on ajoute à l'aide d'une pompe, en trois heures :

- un mélange aqueux formé de 400 g d'une solution aqueuse préparée selon l'exemple 1, 29,3 g d'acide méthacrylique ; 4,4 g de Dynasytan® MTMO (3-mercaptopropyl-triméthoxysilane) en tant qu'agent fonctionnalisant ; et
- 16 g d'une solution aqueuse (10% en poids/poids) de persulfate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ .

Après 3 heures, on achève la réaction par addition, en une fois, de 4 g d'une solution à 10% poids/poids de persulfate d'ammonium, et en maintenant la température à environ 80°C pendant environ 1 heure.

Après refroidissement, la solution de polymère a une teneur en matières sèches de 35,7% (viscosité 0,15 Pa.s à 100 tours minute) est pratiquement totalement neutralisée par une solution d'hydroxyde de sodium aqueuse à 30% (teneur finale de matière sèche 34%).

Le dispersant de ciment de la présente invention a une masse moléculaire moyenne en poids de 22 000 et une valeur maximum de 14 000.

On effectue ensuite avec la solution de polymère le test du « minislump » tel que défini précédemment. Les résultats sont consignés ci-après dans le tableau 1.

Exemple 8 : préparation du dispersant selon l'invention  
(copolymérisation)

On effectue la préparation du dispersant de manière similaire à ce qui est indiqué pour l'exemple 7, mais en mettant en œuvre 273 g d'eau déminéralisée ainsi que :

- un mélange aqueux formé par 500 g de solution aqueuse préparée selon l'exemple 2, 16,8 g d'acide méthacrylique ; 2,5 g de Dynasytan® MTMO (3-mercaptopropyl-triméthoxysilane) comme agent fonctionnalisant ; et
- 16 g d'une solution aqueuse (10% poids/poids) de persulfate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ .

Après 3 heures, on complète la réaction en ajoutant en une seule fois 4 g d'une solution à 10% poids/poids de persulfate d'ammonium et en maintenant la température à 80-85°C pendant environ 1 heure.

Après refroidissement, la solution de polymère a une teneur en matière sèche de 35,7% et on la neutralise presque totalement à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium aqueuse à 30% (teneur en matière sèche 35%).

Le dispersant de ciment de la présente invention a une masse moléculaire moyenne en poids de 25 000 et une valeur maximum de 14 000.

On effectue ensuite avec la solution de polymère le test du « minislump » tel que défini précédemment. Les résultats sont consignés ci-après dans le tableau 1.

Exemple 9 : préparation de dispersant de ciment à titre comparatif

On effectue la préparation d'un dispersant de ciment de manière similaire à ce qui est indiqué pour l'exemple 7, mais en mettant en œuvre un monomère disponible dans le commerce préparé par transestérification (Bisomer S 20 W de chez INSPEC Ltd, qui est une solution aqueuse à 50% de méthacrylate de méthoxypolyéthylène glycol d'une masse moléculaire moyenne de 2080), ainsi que :

- un mélange aqueux formé par 500 g de Bisomer 20 W, 28,9 g d'acide méthacrylique, 2,5 g de Dynasytan® MTMO (3-mercaptopropyl-triméthoxysilane) en tant qu'agent fonctionnalisant ; et
- 16 g de solution aqueuse (10% poids/poids) de persulfate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ .

Après moins de 2 heures, on arrête la réaction du fait d'une formation complète d'un produit réticulé, gélifié, insoluble dans l'eau.

On effectue ensuite avec la solution de polymère le test du « minislump » tel que défini précédemment. Les résultats démontrent l'absence absolue de propriétés fluidisantes de ce produit.

L'expérience a été refaite avec des échantillons de différents lots de production de INSPEC Ltd. Les mêmes résultats négatifs ont été obtenus.

Exemple 10 : préparation du dispersant selon l'invention (copolymérisation)

On effectue la préparation du dispersant de manière similaire à ce qui est indiqué pour l'exemple 7, mais en mettant en œuvre le mélange de monomère de l'exemple 3.

On charge le réacteur de 390 g d'eau déminéralisée, puis après chauffage à 80-85°C, on ajoute :

- un mélange aqueux constitué de 500 g de solution aqueuse préparé selon l'exemple 3 ; 32,7 g d'acide méthacrylique ; 5,1 g de Dynasylan® MTMO (3-mercaptopropyl-triméthoxysilane) en tant qu'agent fonctionnalisant ; et
- 33,3 g d'une solution aqueuse (10% poids/poids) de persulfate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ .

Après 3 heures, on achève la réaction en ajoutant en une seule fois 8,3 g d'une solution à 10% poids/poids de persulfate d'ammonium et en maintenant la température à 80-85°C pendant environ 1 heure.

Après refroidissement de la solution de polymère, la teneur en matières sèches est de 35,2% et ensuite on la neutralise presque totalement à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium aqueuse à 30% (teneur en matière sèche finale 34,2%).

Le dispersant de ciment de la présente invention a une masse moléculaire moyenne en poids de 22 000 avec une valeur maximale de 11 000.

On effectue ensuite avec la solution de polymère le test du « minislump » tel que défini précédemment. Les résultats sont consignés ci-après dans le tableau 1.

5      Exemple 11 : préparation du dispersant selon l'invention (copolymérisation)

On effectue la préparation du dispersant de manière similaire à ce qui est indiqué pour l'exemple 7, mais en mettant en œuvre le mélange de monomère de l'exemple 5.

10      On introduit dans le réacteur 277 g d'eau déminéralisée, puis après chauffage à 80°C. On ajoute :

- un mélange formé de 400 g de solution aqueuse préparée selon l'exemple 5, 17,5 g d'acide méthacrylique ; 4,4 g de Dynasylan® MTMO (3-mercaptopropyl-triméthoxysilane) en tant  
15 qu'agent fonctionnalisant ; et

- 16 g d'une solution aqueuse (10% poids/poids) de persulfate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ .

Après 3 heures, on complète la réaction en ajoutant en une seule fois 4 g d'une solution à 10% (poids/poids) de  
20 persulfate d'ammonium et en maintenant la température à 80°C pendant environ 1 heure.

Après refroidissement, la solution de polymère a une teneur en matières sèches de 35,7% et on la neutralise ensuite presque entièrement à l'aide d'une solution aqueuse  
25 d'hydroxyde de sodium à 30% (teneur finale en matières sèches 34,4%).

Le dispersant pour ciment ainsi obtenu a une masse moléculaire moyenne en poids de 30 000 et une valeur maximale de 17 000.

30

Exemple 12 : préparation du dispersant selon l'invention (copolymérisation)

On effectue la préparation du dispersant de manière similaire à ce qui est indiqué pour l'exemple 7, mais en  
35 mettant en œuvre le mélange de monomère de l'exemple 6.

On introduit dans le réacteur 298 g d'eau déminéralisée, puis après chauffage à 80°C, on ajoute :



- un mélange formé par 500 g de solution aqueuse préparée selon l'exemple 6, 18,6 g d'acide méthacrylique ; 2,5 g de Dynasyland® MTMO (3-mercaptopropyl-triméthoxysilane) en tant qu'agent fonctionnalisant ; et
- 5 - 16 g d'une solution aqueuse (10% poids/poids) de persulfate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ .

Après 3 heures, on termine la réaction en ajoutant en une seule fois 4,5 g d'une solution à 10% (poids/poids) de persulfate d'ammonium et en maintenant la température à 80°C pendant environ 1 heure. Après refroidissement, la solution de polymère a une teneur en matières sèches de 34,4% et on la neutralise presque totalement avec une solution aqueuse à 30% d'hydroxyde de sodium (teneur en matières sèches finale 33,0%).

15 Le dispersant de ciment de la présente invention a une masse moléculaire en poids de 45 000 et une valeur maximale de 25 000.

On effectue ensuite avec la solution de polymère le test du « minislump » tel que défini précédemment. Les résultats sont consignés ci-après dans le tableau 1.

Exemple 13 : préparation du dispersant selon l'invention (copolymérisation)

On effectue la préparation du dispersant de manière similaire à ce qui est indiqué pour l'exemple 7, mais en mettant en œuvre le mélange de monomère de l'exemple 6 ainsi que d'autres monomères.

On introduit dans le réacteur 262 g d'eau déminéralisée puis après chauffage à environ 80°C, on ajoute séparément :

- 30 - un mélange formé par 440 g de solution aqueuse préparée selon l'exemple 6, 16,4 g d'acide méthacrylique ; 14,0 g d'anhydride méthacrylique ; 2,2 g de Dynasyland® MTMO (3-mercaptopropyl-triméthoxysilane) en tant qu'agent fonctionnalisant ; et
- 35 - 14,1 g d'une solution aqueuse (10% poids/poids) de persulfate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ .

Après 3 heures, la réaction est achevée par ajout, en une seule fois, de 4,0 g d'une solution de persulfate d'ammonium à

10% (m/m) et en maintenant la température à 80°C pendant environ 1 heure.

Après refroidissement, la solution de polymère a une teneur en matières sèches de 36,0%. Elle est ensuite neutralisée avec  
5 une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 30% (teneur finale en matières sèches : 35%).

Le dispersant pour ciment selon la présente invention a une masse moléculaire en masse moyenne de 118 000 et une valeur de pic de 105 000, ce qui montre que l'anhydride méthacrylique  
10 résiste à l'hydrolyse et qu'il y a eu une réticulation importante.

Exemple 14 : préparation du dispersant selon l'invention (copolymérisation)

15 On effectue la préparation du dispersant de manière similaire à ce qui est indiqué pour l'exemple 8, sauf qu'on utilise un réacteur de 10 litres et on change le rapport molaire entre les monomères (2 :1 au lieu de 2,8 :1).

Dans le réacteur préchauffé à 80°C, sous agitation, on  
20 introduit 2565 g d'eau déminéralisée. A l'aide de pompes, on introduit séparément :

- 5000 g d'une solution aqueuse préparée selon l'exemple 2 ;
- 87 g d'acide méthacrylique ;
- 25 - 10 g de Dynasilan® MTMO en tant qu'agent fonctionnalisant ; et
- 126 g d'une solution aqueuse à 10% (m/m) de persulfate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ .

Après 3 heures, la réaction est complétée par ajout, en une  
30 seule fois, de 32 g de solution aqueuse de persulfate d'ammonium à 10% (m/m) et en maintenant la température à 80°C pendant environ une heure.

Après refroidissement, la solution de polymère a une teneur en matières sèches de 35%. Elle est ensuite presque totalement  
35 neutralisée à l'aide d'une solution aqueuse à 30% d'hydroxyde de sodium (teneur finale en matières sèches : 35%).

Le dispersant pour ciment selon la présente invention a une masse moléculaire moyenne en masse de 84 000 avec des valeurs de pic de 90000 et de 29000.

On effectue ensuite avec la solution de polymère le test du « minislump » tel que défini précédemment. Les résultats sont consignés ci-après dans le tableau 1.

Dans ce tableau 1, les résultats indiqués ont été obtenus selon le mode opératoire du test du « minislump » décrit plus haut et en suivant les variations dans le temps des propriétés rhéologiques de la suspension. Bien entendu, plus la fluidité du mélange est grande, plus le diamètre du pâtre est important.

Chacun des chiffres indiqués dans le tableau 1 est la moyenne de deux déterminations séparées, effectuées en préparant à chaque fois la suspension mentionnée dans le mode opératoire du test du « minislump ».

| TABLEAU 1               |                          |       |         |         |         |         |
|-------------------------|--------------------------|-------|---------|---------|---------|---------|
| Produit de l'exemple n° | Rapport polymère /ciment | t = 0 | t = 2 h | t = 4 h | t = 6 h | t = 8 h |
| 7                       | 0,175                    | 20 cm | 18 cm   | 17,5 cm | 15 cm   | 11 cm   |
| 8                       | 0,23                     | 19 cm | 19 cm   | 19 cm   | 18 cm   |         |
| 10                      | 0,175                    | 19 cm | 16,5 cm | 14 cm   |         |         |
| 11                      | 0,175                    | 20 cm | 19 cm   | 18,5 cm | 17 cm   | 14 cm   |
| 12                      | 0,23                     | 20 cm | 21 cm   | 20,5 cm | 20 cm   | 19,5 cm |
| 13                      | 0,23                     | 21 cm | 21 cm   | 20 cm   | 19 cm   | 16 cm   |

On constate donc que la fluidité diminue lentement avec le temps.

Le tableau 2 établit une comparaison, obtenue avec des mesures du « slump » selon le test avec un cône d'Abrams décrit plus haut, entre le dispersant de l'exemple 14 et des produits du commerce.

| TABLEAU 2                        |       |                              |                              |            |
|----------------------------------|-------|------------------------------|------------------------------|------------|
| Pâte n°                          | 1     | 2                            | 3                            | 4          |
| Additif                          | Aucun | Produit du commerce 1<br>(1) | Produit du commerce 2<br>(2) | Exemple 14 |
| Taux d'addition (%)              |       | 0,603                        | 0,875                        | 0,972      |
| Rapport total E/C                | 0,655 | 0,607                        | 0,553                        | 0,564      |
| Slump t0 + 5 mn                  | 20    | 20,5                         | 21                           | 21         |
| Slump t0 + 30 mn                 | 16    | 19                           | 18                           | 21         |
| Slump t0 + 60 mn                 | 13    | 14,5                         | 17                           | 18,5       |
| Slump t0 + 90 mn                 | 11    | 14                           | 9,5                          | 17         |
| Densité                          | 2,346 | 2,342                        | 2,369                        | 2,37       |
| Résistance mécanique à 24 heures | 9,3   | 12,8                         | 18,4                         | 20,2       |
| Résistance mécanique à 7 jours   | 25    | 35,4                         | 39,7                         | 39,5       |
| Résistance mécanique à 28 jours  | 34,1  | 42,5                         | 46,9                         | 44,1       |

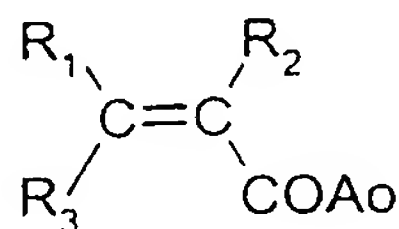
(1) : commercialisé sous l'appellation Optima 100

(2) : commercialisé sous l'appellation Malialim A 20

Il ressort clairement que de très bons résultats en termes de maintien de rhéologie (« slump ») et de propriétés mécaniques (test de compression) sont obtenus.

REVENDICATIONS

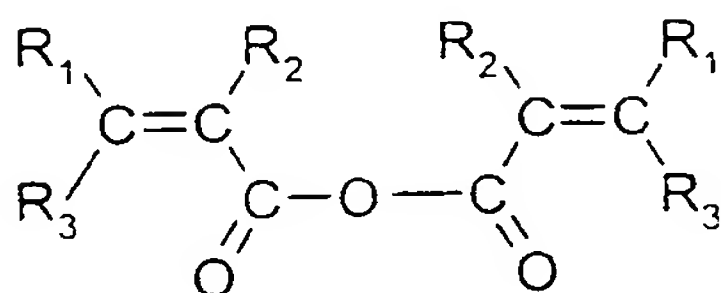
1. Procédé de préparation d'un copolymère acrylique  
 : hydrosoluble comprenant les étapes suivantes :  
 (i) préparation d'au moins un monomère (1) de formule



10 dans laquelle  
 $R_1$ ,  $R_2$ , et  $R_3$  sont identiques ou différents les uns  
 des autres et peuvent être un atome d'hydrogène ou un  
 groupement méthyle ;

15 Ao est un groupement  $-O(RtO)_mRz$  ou  $-NRp(RtO)_mRz$ , Rt  
 étant un groupement alkylène saturé ayant de 2 à 4  
 atomes de carbone, Rz étant un groupement alkyle  
 saturé ayant de 1 à 6 atomes de carbone et Rp étant  
 un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle saturé  
 ayant de 1 à 8 atomes de carbone ;

20 par réaction d'un dérivé d'anhydride (méth)acrylique  
 (1') de formule



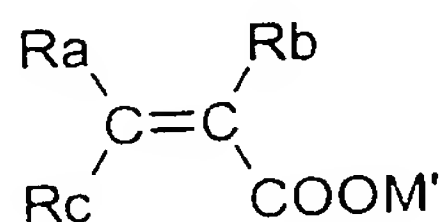
25 dans laquelle,  $R_1$ ,  $R_2$ , et  $R_3$  sont tels que  
 définis ci-dessus,

avec un composé de formule  $AoH$ , Ao étant tel que  
 30 défini ci-dessus,

(ii) copolymérisation dudit monomère (1) avec au moins un monomère (2) de l'acide (meth)acrylique ou d'un dérivé de cet acide.

- 5 2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la préparation du monomère (1) est réalisée avec un excès de dérivé (1'), cet excès étant neutralisé par hydrolyse neutre ou basique, avant la copolymérisation de l'étape (ii).
- 10 3. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la préparation du monomère (1) est réalisée avec un excès de dérivé (1'), cet excès étant laissé pendant l'étape (ii) de copolymérisation ou partiellement neutralisé avant cette étape.
- 15 4. Procédé selon la revendication 3, dans lequel l'excès de dérivé (1') non neutralisé avant l'étape (ii) est neutralisé après cette étape.
- 20 5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que, dans le monomère (1), m est supérieur à 10 et de préférence supérieur à 20.
- 25 6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que, dans le monomère (1), R<sub>1</sub> et R<sub>3</sub> sont des atomes d'hydrogène.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le monomère (2) répond à la formule :

30



35

dans laquelle

R<sub>a</sub>, R<sub>b</sub> et R<sub>c</sub> sont identiques ou différents les uns des autres et peuvent être un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle ;

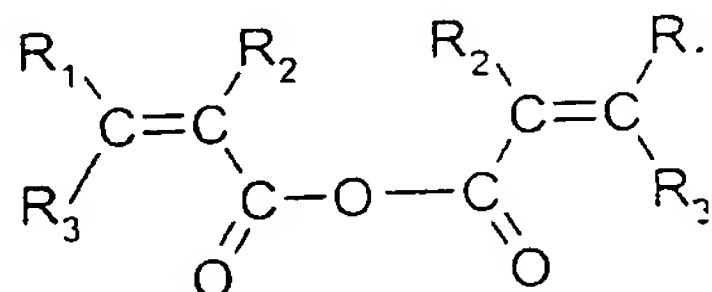


M' est un atome d'hydrogène, un métal du groupe IA ou IIA, un ammonium ou un groupement amine organique.

8. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le monomère (2) est l'acide (méth)acrylique neutralisé par un métal du groupe IA ou IIA.
9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le rapport pondéral entre les monomères (1) et (2) est compris entre 5:95 et 98:2, de préférence entre 50:50 et 98:2.
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la copolymérisation de l'étape (ii) est réalisé en présence de 0 à 20%, par rapport à la masse totale des monomères (1), (2) et (3), d'au moins un autre monomère (3) copolymérisable avec les monomères (1) et (2).
11. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le monomère (3) est choisi dans le groupe constitué par les composés suivants :
- l'anhydride (méth)acrylique,
  - les esters (méth)acryliques d'alcools aliphatiques en C<sub>1</sub> à C<sub>20</sub>, l'acide maléique ou son anhydride, et leurs dérivés,
  - les éthers polyéthoxymonoallyl de formule  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_p-\text{R}$ , dans laquelle p est compris entre 5 et 100 et R est un alkyl en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>,
  - les acides sulfoniques monoinsaturés en C<sub>3</sub> à C<sub>5</sub>, et
  - les composés de formule  $\text{CH}_2=\text{CR}_x-\text{CO}-\text{A}-\text{CR}_{x1}-\text{CH}_2\text{R}_{x2}-\text{SO}_3\text{M}$ , dans laquelle M est tel que défini pour le monomère (2), R<sub>x</sub> est un atome d'hydrogène ou un méthyle, R<sub>x1</sub> et R<sub>x2</sub> sont indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>8</sub>, A est NH ou N-CH<sub>3</sub>.
12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la copolymérisation de l'étape (ii)

est réalisée en présence d'un agent de transfert de chaîne de type thiol.

13. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'agent de transfert de chaîne est un agent fonctionnalisant silanol.
14. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'agent de transfert est un agent de formule HS-Ro-Si-(OR<sub>1a</sub>), dans laquelle R<sub>1a</sub> est H ou un groupe alkyle saturé en C<sub>1</sub> à C<sub>3</sub>, Ro est une chaîne alkyle ramifiée ou linéaire, ou un tel agent en mélange avec H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> ou l'un de leurs sels.
15. Copolymère acrylique obtenu par le procédé selon l'une des revendications 1 à 14.
16. Copolymère acrylique hydrosoluble, susceptible d'être obtenu par un procédé comprenant les étapes suivantes :
- (i) réaction de :
- un composé de formule AoH, dans laquelle :  
Ao est un groupement -O(RtO)<sub>m</sub>Rz ou -NRp(RtO)<sub>m</sub>Rz, Rt étant un groupement alkylène saturé ayant de 1 à 4 atomes de carbone, m étant un entier compris entre 3 et 150, Rz étant un groupement alkyle saturé ayant de 1 à 6 atomes de carbone et Rp étant un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle saturé ayant de 1 à 8 atomes de carbone ; avec
  - un excès d'un dérivé (1') d'anhydride (méth)acrylique de formule



dans laquelle  $R_1$ ,  $R_2$ , et  $R_3$  sont identiques ou différents les uns des autres et peuvent être un atome d'hydrogène ou un groupement méthyle ;

5 (ii) éventuellement, neutralisation partielle ou totale, par hydrolyse neutre ou basique, de l'excès du dérivé (1') n'ayant pas réagi ;

10 (iii) copolymérisation du produit obtenu à l'étape (ii) avec au moins un monomère (2) de l'acide (méth)acrylique ou d'un dérivé de cet acide ;

15 à condition que si on choisit une neutralisation totale à l'étape (ii), alors on choisit un dérivé (1)' tel que sa forme neutralisée soit différente du monomère (2).

17. Utilisation d'un copolymère selon la revendication 15 ou la revendication 16 comme fluidifiant ou dispersant dans un liant hydraulique.

20 18. Composition de liant hydraulique comprenant au moins un copolymère selon la revendication 15 ou la revendication 16.

25 19. Solution aqueuse comprenant, en poids, plus de 25%, de préférence plus de 30%, d'un copolymère selon la revendication 15 ou la revendication 16.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 01/00924

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C04B24/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C04B C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X          | EP 0 976 769 A (ATOCHEM ELF ITALIA)<br>2 February 2000 (2000-02-02)<br>cited in the application<br>the whole document<br>--- | 15-19                 |
| X          | US 5 840 114 A (BERKE NEAL STEVEN ET AL)<br>24 November 1998 (1998-11-24)<br>examples<br>claims<br>---                       | 15-19                 |
| X          | US 5 059 632 A (LUTTER HEINZ-DIETER ET AL)<br>22 October 1991 (1991-10-22)<br>claim 2<br>---                                 | 15, 16                |
| A          | FR 2 739 850 A (ATOCHEM ELF SA)<br>18 April 1997 (1997-04-18)<br>the whole document<br>---<br>-/--                           | 1-19                  |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 July 2001

Date of mailing of the international search report

24/07/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pollio, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 01/00924

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |   |                       |
|--|---|-----------------------|
| Category   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages      | Relevant to claim No. |
| A  | US 4 037 035 A (BLANC JEAN-HENRI ET AL)<br>19 July 1977 (1977-07-19)<br>claims<br>----- | 1-19                  |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/00924

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s)  | Publication<br>date  |
|---|---------------------|---|--|
| EP 0976769 A                              | 02-02-2000          | IT MI981793 A<br>JP 2000095822 A<br>NO 993675 A<br>US 6103789 A   | 31-01-2000<br>04-04-2000<br>01-02-2000<br>15-08-2000   |
| US 5840114 A                              | 24-11-1998          | US 5703174 A<br>US 5634966 A<br>US 5665158 A<br>AU 714309 B<br>AU 2993497 A<br>EP 0902768 A<br>WO 9744288 A<br>AU 704079 B<br>AU 6336296 A<br>CA 2224782 A<br>CN 1193326 A<br>EP 0833849 A<br>JP 11508219 T<br>TR 9701642 T<br>WO 9700898 A<br>AU 700909 B<br>AU 5947196 A<br>CA 2181518 A<br>CN 1151384 A<br>EP 0754658 A<br>JP 9183641 A<br>SG 47161 A<br>TR 970198 A<br>AU 700374 B<br>AU 6459396 A<br>BR 9609687 A<br>CA 2227901 A<br>CN 1196714 A<br>EP 0840712 A<br>JP 11510134 T<br>TR 9800108 T<br>WO 9703929 A<br>US 5725657 A | 30-12-1997<br>03-06-1997<br>09-09-1997<br>23-12-1999<br>09-12-1997<br>24-03-1999<br>27-11-1997<br>15-04-1999<br>22-01-1997<br>09-01-1997<br>16-09-1998<br>08-04-1998<br>21-07-1999<br>21-05-1998<br>09-01-1997<br>14-01-1999<br>23-01-1997<br>20-01-1997<br>11-06-1997<br>22-01-1997<br>15-07-1997<br>20-03-1998<br>21-03-1997<br>07-01-1999<br>18-02-1997<br>06-07-1999<br>06-02-1997<br>21-10-1998<br>13-05-1998<br>07-09-1999<br>21-05-1998<br>06-02-1997<br>10-03-1998 |
| US 5059632 A                              | 22-10-1991          | DE 3838030 A<br>AT 101627 T<br>CA 2002400 A<br>DE 58906989 D<br>EP 0368218 A<br>ES 2061887 T  | 10-05-1990<br>15-03-1994<br>09-05-1990<br>24-03-1994<br>16-05-1990<br>16-12-1994   |
| FR 2739850 A                              | 18-04-1997          | NONE  |  |
| US 4037035 A                              | 19-07-1977          | FR 2279770 A<br>AU 497088 B<br>AU 8336175 A<br>BE 831718 A<br>CA 1067249 A<br>CH 609069 A<br>DE 2533444 A<br>GB 1503347 A<br>IT 1040081 B<br>JP 51037181 A  | 20-02-1976<br>30-11-1978<br>27-01-1977<br>17-11-1975<br>27-11-1979<br>15-02-1979<br>12-02-1976<br>08-03-1978<br>20-12-1979<br>29-03-1976   |



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

### Information on patent family members

International Application No.

PLT/FR 01/00924

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date      |
|---|---------------------|----------------------------|--------------------------|
| US 4037035 A                              |                     | LU 73043 A<br>NL 7508935 A | 02-03-1976<br>28-01-1976 |
| -----                                     |                     |                            |                          |

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

D n° de Internationale No  
PCT/FR 01/00924A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 C04B24/26

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou a la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (systeme de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C08F C04B C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure ou ces documents relevent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de donnees électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de donnees, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents                             | no. des revendications visées |
|-------------|--|-------------------------------|
| X           | EP 0 976 769 A (ATOCHEM ELF ITALIA)<br>2 février 2000 (2000-02-02)<br>cité dans la demande<br>le document en entier<br>--- | 15-19                         |
| X           | US 5 840 114 A (BERKE NEAL STEVEN ET AL)<br>24 novembre 1998 (1998-11-24)<br>exemples<br>revendications<br>---             | 15-19                         |
| X           | US 5 059 632 A (LUTTER HEINZ-DIETER ET AL)<br>22 octobre 1991 (1991-10-22)<br>revendication 2<br>---                       | 15,16                         |
| A           | FR 2 739 850 A (ATOCHEM ELF SA)<br>18 avril 1997 (1997-04-18)<br>le document en entier<br>---<br>-/--                      | 1-19                          |

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

## \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

9 juillet 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

24/07/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P B 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Pollio, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

nde Internationale No  
PCT/FR 01/00924

| C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS |  |                               |
|---|--|-------------------------------|
| Catégorie                                       | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents     | no. des revendications visées |
| A   | US 4 037 035 A (BLANC JEAN-HENRI ET AL)<br>19 juillet 1977 (1977-07-19)<br>revendications<br>----- | 1-19                          |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

D rde Internationale No

PCT/FR 01/00924

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche |   | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s)   | Date de<br>publication   |
|---|---|------------------------|---|--|
| EP 0976769                                      | A | 02-02-2000             | IT MI981793 A<br>JP 2000095822 A<br>NO 993675 A<br>US 6103789 A   | 31-01-2000<br>04-04-2000<br>01-02-2000<br>15-08-2000   |
| US 5840114                                      | A | 24-11-1998             | US 5703174 A<br>US 5634966 A<br>US 5665158 A<br>AU 714309 B<br>AU 2993497 A<br>EP 0902768 A<br>WO 9744288 A<br>AU 704079 B<br>AU 6336296 A<br>CA 2224782 A<br>CN 1193326 A<br>EP 0833849 A<br>JP 11508219 T<br>TR 9701642 T<br>WO 9700898 A<br>AU 700909 B<br>AU 5947196 A<br>CA 2181518 A<br>CN 1151384 A<br>EP 0754658 A<br>JP 9183641 A<br>SG 47161 A<br>TR 970198 A<br>AU 700374 B<br>AU 6459396 A<br>BR 9609687 A<br>CA 2227901 A<br>CN 1196714 A<br>EP 0840712 A<br>JP 11510134 T<br>TR 9800108 T<br>WO 9703929 A<br>US 5725657 A | 30-12-1997<br>03-06-1997<br>09-09-1997<br>23-12-1999<br>09-12-1997<br>24-03-1999<br>27-11-1997<br>15-04-1999<br>22-01-1997<br>09-01-1997<br>16-09-1998<br>08-04-1998<br>21-07-1999<br>21-05-1998<br>09-01-1997<br>14-01-1999<br>23-01-1997<br>20-01-1997<br>11-06-1997<br>22-01-1997<br>15-07-1997<br>20-03-1998<br>21-03-1997<br>07-01-1999<br>18-02-1997<br>06-07-1999<br>06-02-1997<br>21-10-1998<br>13-05-1998<br>07-09-1999<br>21-05-1998<br>06-02-1997<br>10-03-1998 |
| US 5059632                                      | A | 22-10-1991             | DE 3838030 A<br>AT 101627 T<br>CA 2002400 A<br>DE 58906989 D<br>EP 0368218 A<br>ES 2061887 T  | 10-05-1990<br>15-03-1994<br>09-05-1990<br>24-03-1994<br>16-05-1990<br>16-12-1994   |
| FR 2739850                                      | A | 18-04-1997             | AUCUN   |  |
| US 4037035                                      | A | 19-07-1977             | FR 2279770 A<br>AU 497088 B<br>AU 8336175 A<br>BE 831718 A<br>CA 1067249 A<br>CH 609069 A<br>DE 2533444 A<br>GB 1503347 A<br>IT 1040081 B<br>JP 51037181 A  | 20-02-1976<br>30-11-1978<br>27-01-1977<br>17-11-1975<br>27-11-1979<br>15-02-1979<br>12-02-1976<br>08-03-1978<br>20-12-1979<br>29-03-1976   |

### Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

PCT/FR 01/00924

|            |   |    |           |            |
|------------|---|----|-----------|------------|
| US 4037035 | A | LU | 73043 A   | 02-03-1976 |
|            |   | NL | 7508935 A | 28-01-1976 |

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**